

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-45442

(P2003-45442A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	K 5 H 0 1 8
	4/90		M 5 H 0 2 6
	4/92		5 H 0 2 7
	8/02		E
	8/04		Z

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-235958 (P2001-235958)

(22) 出願日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 加藤 久雄

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 朝岡 賢彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 110000028

特許業務法人 明成国際特許事務所

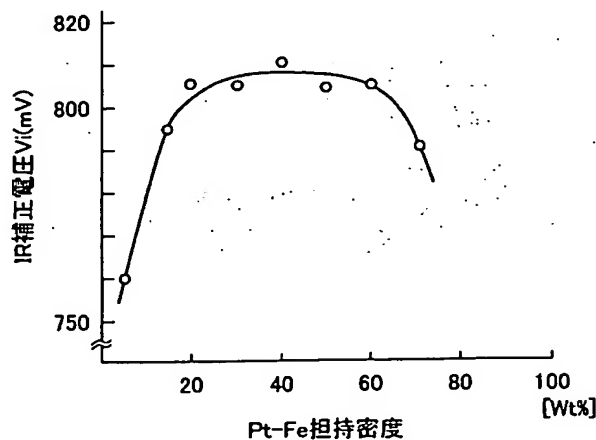
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 貴金属-卑金属合金系触媒とその評価および製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 燃料電池性能の評価を簡便かつ正確に行なうことを可能にし、高性能な燃料電池を製造する。

【解決手段】 貴金属の一つとしての白金と卑金属の一つとしての鉄とを、比表面積の大きなカーボンに担持し、更に鉄を還元可能な温度にして、鉄を還元する。こうして得られた白金鉄合金系の電極触媒は、触媒としての機能が強く、これを用いて製造した燃料電池のIR補正電圧は、高い。かかる電極触媒は、新規な触媒であり、一酸化炭素の吸着量が白金1グラム当たり1.4 N c c以上であり、EDX分析によるPt原子とFe原子の数の比が0.14以上であり、あるいはEXAFS分析による両原子の結合数の比が0.10以上である、といった数値により特定可能である。こうした数値により電極触媒を評価することができ、評価結果を利用して燃料電池を製造すれば、高い性能を有する燃料電池を製造する事ができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池に用いられる電極触媒の製造方法であって、

比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、該カーボンに、貴金属の一つを、所定担持密度で担持させる貴金属担持工程と、

該貴金属が担持されたカーボンの担体に、卑金属の一つを、所定担持密度で担持させる卑金属担持工程と、

該担持された卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温する昇温工程と該昇温して還元処理を行なった後、更に加温して、前記カーボンを担体として、前記貴金属と前記卑金属との合金化を行なう合金化工程とを備えた電極触媒の製造方法。

【請求項 2】 前記貴金属の一つは白金であり、前記卑金属の一つは鉄である請求項 1 記載の電極触媒の製造方法。

【請求項 3】 前記カーボンの比表面積は、 $600\text{ m}^2/\text{g}$  以上である請求項 1 記載の電極触媒の製造方法。

【請求項 4】 前記カーボンの比表面積は、更に、 $800\text{ m}^2/\text{g}$  以上である請求項 3 記載の電極触媒の製造方法。

【請求項 5】 前記還元処理の温度は、 $400^\circ\text{C}$  ないし  $900^\circ\text{C}$  である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか記載の電極触媒の製造方法。

【請求項 6】 前記還元処理の温度は、更に、 $500^\circ\text{C}$  ないし  $700^\circ\text{C}$  である請求項 5 記載の電極触媒の製造方法。

【請求項 7】 請求項 2 記載の電極触媒の製造方法であって、

前記貴金属担持工程は、前記カーボンの粉体が分散された溶液に、前記白金を、白金の錯体溶液の形態で供給し、その後、酸化用の薬液を供給する工程である電極触媒の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の電極触媒の製造方法であって、

前記白金の錯体溶液は、亜硫酸系水溶液である電極触媒の製造方法。

【請求項 9】 請求項 2 記載の電極触媒の製造方法であって、

前記卑金属担持工程は、前記白金の担持がなされたカーボン粉末が分散された溶液に、前記鉄を、鉄の塩溶液の形態で供給し、かつ該塩溶液の供給速度が、前記カーボン粉末が分散された溶液に対して、 $0.88$  ないし  $11\text{ ml/min}$  である電極触媒の製造方法。

【請求項 10】 請求項 9 記載の電極触媒の製造方法であって、

前記卑金属担持工程は、前記速度で前記塩溶液の供給がなされた後の溶液に対して、アルカリ溶液を供給し、かつ該アルカリ溶液の供給速度が、 $1.25$  ないし  $10\text{ ml/min}$  である電極触媒の製造方法。

【請求項 11】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、

貴金属原子数に対する卑金属原子数の比が、EDX 分析で、 $0.14$  以上である燃料電池用電極触媒。

【請求項 12】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、

貴金属原子がかかわる全結合数中で、貴金属原子と卑金属原子との結合数の比率が、EXAFS 分析で  $0.10$  以上である燃料電池用電極触媒。

【請求項 13】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、

電極形成前の粉末の状態での酸素脱離完了温度が  $280^\circ\text{C}$  以下である燃料電池用電極触媒。

【請求項 14】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、

電極形成前の粉末の状態での二酸化炭素脱離ピーク温度が  $300^\circ\text{C}$  以下である燃料電池用電極触媒。

【請求項 15】 貴金属と卑金属の合金がカーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、

電極形成前の粉末の状態での一酸化炭素の吸着量が、貴金属  $1\text{ g}$  当たり  $12\text{ Ncc}$  以上である燃料電池用電極触媒。

【請求項 16】 請求項 11 ないし請求項 15 のいずれか記載の燃料電池用電極触媒であって、

前記貴金属は白金であり、前記卑金属は鉄である燃料電池用電極触媒。

【請求項 17】 貴金属-卑金属合金がカーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、

前記燃料電池に用いられる電極触媒が収容されている収容装置内に単一組成の気体を供給し、

前記電極触媒に吸着された該単一組成の気体の吸着量を算出し、

算出された該単一組成の気体の吸着量から前記燃料電池の出力電位を算出する燃料電池の性能評価方法。

【請求項 18】 請求項 17 記載の燃料電池の性能評価方法であって、

前記単一組成の気体は、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガス、酸素ガスのうちの一つである燃料電池の性能評価方法。

【請求項 19】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、

前記電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との数の比を EDX 分析により求め、該比に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出する燃料電池の性能評価方法。

【請求項 20】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、

前記電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との結合数比をE X A F S分析により求め、該結合数比に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出する燃料電池の性能評価方法。

【請求項 2 1】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、

前記電極形成前の触媒粉末における酸素脱離の完了温度を測定し、  
該測定した脱離温度に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出する燃料電池の性能評価方法。

【請求項 2 2】 貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、

前記電極形成前の触媒粉末の二酸化炭素脱離ピーク温度を測定し、  
該測定した二酸化炭素脱離ピーク温度に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出する燃料電池の性能評価方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 7 ないし請求項 2 2 のいずれか記載の燃料電池の性能評価方法であって、  
前記貴金属は白金であり、前記卑金属は鉄である燃料電池の性能評価方法。

【請求項 2 4】 燃料電池の製造方法であって、  
比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、該カーボンに、貴金属の一つを、所定担持密度で担持させる貴金属担持工程と、  
該貴金属が担持されたカーボンの担体に、卑金属の一つを、所定担持密度で担持させる卑金属担持工程と、  
該担持された卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温する昇温工程と該昇温して還元処理を行なった後、更に加温して、前記カーボンを担体として、前記貴金属と前記卑金属との合金化を行なう合金化工程と、  
該合金として得られた電極触媒の粉末を評価する評価工程と、  
該評価済みの触媒粉末を、電解質膜に固定して単電池を形成する形成工程とを備えた燃料電池の製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 2 4 記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記評価工程では、  
前記燃料電池に用いられる電極触媒が収容されている収容装置内に単一組成の気体を供給し、  
前記電極触媒に吸着された該単一組成の気体の吸着量を算出し、  
算出された該単一組成の気体の吸着量が所定値以上のものを評価済みの触媒粉末として選択する燃料電池の製造方法。

【請求項 2 6】 請求項 2 5 記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記評価工程における単一組成の気体は、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガス、酸素ガスのうちの

である燃料電池の製造方法。

【請求項 2 7】 請求項 2 4 記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記評価工程では、  
前記電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との数の比をE D X分析により求め、  
該比が所定値以上のものを、評価済みの触媒粉末として選択する燃料電池の製造方法。

【請求項 2 8】 請求項 2 4 記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記評価工程では、  
前記電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との結合数比をE X A F S分析により求め、  
該結合数比が所定値以上のものを、評価済みの触媒粉末として選択する燃料電池の製造方法。

【請求項 2 9】 請求項 2 4 記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記評価工程では、  
前記電極形成前の触媒粉末における酸素脱離の完了温度を測定し、  
該測定した脱離温度が、所定温度以下のものを、評価済みの触媒粉末として選択する燃料電池の製造方法。

【請求項 3 0】 請求項 2 4 記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記評価工程では、  
前記電極形成前の触媒粉末の二酸化炭素脱離ピーク温度を測定し、  
該測定した二酸化炭素脱離ピーク温度が、所定温度以下のものを、評価済みの触媒粉末として選択する燃料電池の製造方法。

【請求項 3 1】 請求項 2 4 ないし請求項 3 0 のいずれか記載の燃料電池の製造方法であって、  
前記貴金属は白金であり、前記卑金属は鉄である燃料電池の製造方法。

【請求項 3 2】 燃料電池に用いられる電極触媒の製造装置であって、  
比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、該カーボンに、貴金属の一つを、所定担持密度で担持させる貴金属担持手段と、  
該貴金属が担持されたカーボンの担体に、卑金属の一つを、所定担持密度で担持させる卑金属担持手段と、  
該担持された卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温する昇温手段と該昇温して還元処理を行なった後、更に加温して、前記カーボンを担体として、前記貴金属と前記卑金属との合金化を行なう合金化手段とを備えた電極触媒の製造装置。

【請求項 3 3】 貴金属-卑金属合金がカーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する装置であって、  
前記燃料電池に用いられる電極触媒が収容されている収

容装置内に単一組成の気体を供給する単一組成気体供給手段と、  
前記電極触媒に吸着された該単一組成の気体の吸着量を算出する吸着量算出手段と、  
算出された該単一組成の気体の吸着量から前記燃料電池の出力電位を算出する出力電位演算手段とを備えた燃料電池の性能評価装置。

【請求項 34】 燃料電池に用いられる電極触媒の製造方法であって、

比表面積が 600 以上 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  未満のカーボン担体に、貴金属の一つを所定担持密度で担持させる電極触媒の製造方法。

【請求項 35】 前記貴金属は白金である請求項 34 記載の電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池電極に固定される電極触媒の評価技術、燃料電池の性能評価技術、およびこれら評価技術によって評価された電極触媒、およびその電極触媒を備える燃料電池並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電極触媒性能は燃料電池性能を左右する 1 つの要素であり、燃料電池性能を評価する一つの手法として、これまで多くの電極触媒性能の評価技術が提案されてきた。従来より実施されている電極触媒の評価では、燃料電池を形成した後に電池を放電させて出力電位を測定する方法、あるいは、電極触媒を電解液中に浸して電位をスイープして電流を測定するサイクリックボルタンメトリ法 (CV 法) が知られている。これら従来の電極触媒性能評価方法は、いずれも電極触媒に対して通電を行なう電気化学的な評価方法であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、研究開発の盛んな燃料電池は複数の単電池の積層体であり、単電池は膜-電極接合体 (MEA) を両側からセパレータで挟むことによって形成される。一般的に、燃料電池に所期の性能を望む場合には積層体を構成する個々の MEA に対して所望値以上の性能を有することが要求される。したがって、電池形成後に電極触媒の評価を行なう場合には、MEA 単位にて評価を行なう必要があると共に、各 MEA の出力電圧は微弱であるため金属イオンの付着に細心の注意を払う必要があるなど測定に手間を要した。さらに、その形成に手間を要すると共に所望の特性を得るための調整が困難である MEA を形成してからでなければ電極触媒を評価することができないという問題があった。

【0004】一般的に、燃料電池用の電極触媒は、カーボン担体上に白金等の貴金属が担持されてなり、電解質バインダと共に電解質膜上に固定されて MEA を形成す

る。カーบอนは、一般的に 20~100 nm 程度の粒径を有すると共にカーボン原子 (一次粒子) 同士が強く吸着し合い二次粒子 (アグロメレート) を形成する特徴を有している。これに対して、白金の粒子径は約 2~3 nm、電解質バインダの粒子径はカーบอนの一次粒子間寸法より大きいため、電解質バインダはカーบอนの一次粒子間に入り込むことができず、結果として一部の白金は化学反応に寄与することはできない。ここで、電極触媒を電解液中に浸して測定が実施される CV 法では、用いられる電解液の粒子径はカーบอนの一次粒子間寸法よりも小さく、電解液は本来電解質バインダと接触していない白金 (触媒反応に寄与しない白金) とも接触する。したがって、反応に寄与しない白金を含めて電極触媒性能を評価してしまうことになり、電極触媒性能 (燃料電池性能) の正確な評価を実行できないという問題があった。

【0005】この結果、電極触媒を利用して製造する燃料電池の特性を、電極触媒の段階で予測することができず、高性能の燃料電池を製造することが難しいという問題もあった。また、単電池間の性能にバラツキが大きいと、単電池を複数積層した燃料電池の特性を十分なものにすることが難しいから、従来、燃料電池全体としてその高性能化を追求しようとする、単電池の性能を一つ一つを評価してから積層することが要求され、製造上の隘路となっていた。

【0006】こうした課題は、白金系触媒や合金系の触媒を問わず、電極触媒を用いた燃料電池製造上の課題であった。なお、合金系の触媒としては、白金-鉄合金触媒が知られているが (例えば、特開平 3-68452 号等)、合金系触媒の性能評価に多大の手間を要する点については、何らの改善も従来提案されていなかった。

【0007】本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、燃料電池性能の評価を簡便かつ正確に行なうことを目的とする。さらに、これらの評価技術を用いて性能の高い電極触媒および燃料電池を製造することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記課題を解決するために本発明の第 1 の電極触媒の製造方法は、燃料電池に用いられる電極触媒の製造方法であって、比表面積が所定値以上のカーบอนを担体として、該カーบอนに、貴金属の一つを、所定担持密度で担持させる貴金属担持工程と、該貴金属が担持されたカーบอนの担体に、卑金属の一つを、所定担持密度で担持させる卑金属担持工程と、該担持された卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温する昇温工程と該昇温して還元処理を行なった後、更に加温して、前記カーบอนを担体として、前記貴金属と前記卑金属との合金化を行なう合金化工程とを備えることを要旨とする。

【0009】この製造方法の発明に対応した電極触媒の

製造装置としての発明は、燃料電池に用いられる電極触媒の製造装置であって、比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、該カーボンに、貴金属の一つを、所定担持密度で担持させる貴金属担持手段と、該貴金属が担持されたカーボンの担体に、卑金属の一つを、所定担持密度で担持させる卑金属担持手段と、該担持された卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温する昇温手段と該昇温して還元処理を行なった後、更に加温して、前記カーボンを担体として、前記貴金属と前記卑金属との合金化を行なう合金化手段とを備えたことを要旨としている。

【0010】かかる電極触媒の製造方法および装置によれば、比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、貴金属の一つと卑金属の一つとを担持させ、これを卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温し、還元処理を行なった後、更に加温して、貴金属と卑金属との合金化処理を行なう。こうして得られた電極触媒は、きわめて高い触媒活性を示す。従って、これを燃料電池用電極に用いると、燃料電池として高い出力電位を得ることができる。

【0011】こうした電極触媒の製造方法では、貴金属の一つを白金とし、卑金属の一つを鉄とすることができる。貴金属としては、白金の他、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムから一つを選択することができる。また、卑金属としては、鉄の他、ニッケル、マンガン、コバルト、クロム、銅、亜鉛、モリブデン、タングステン、ゲルマニウム、錫などから一つを選択することができる。なお、貴金属と卑金属の合金を担持する場合、各金属は一種類に限る必要はなく、2以上の貴金属や2以上の卑金属を用いたいわゆる多元系の合金とすることも差し支えない。これは、以下説明する総ての貴金属-卑金属合金について当てはまる。

【0012】カーボンの比表面積は、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすればよく、更に望ましくは、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることができる。

【0013】還元処理の温度は、担持された貴金属および卑金属を還元でき、かつ担持単体が過度に反応されない温度であることが望ましく、例えば $400^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ とすることができ、更に望ましくは、 $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ とすることができる。

【0014】また、貴金属担持工程としては、カーボンの粉体が分散された溶液に、白金を、白金の錯体溶液、例えば硝酸系錯体水溶液やアンミン系錯体、カルボキシル系錯体水溶液や、亜硫酸系水溶液の形態で供給し、その後、酸化用の薬液を供給する工程を採用することができる。

【0015】卑金属担持工程としては、白金の担持がなされたカーボン粉末が分散された溶液に、鉄を、鉄の塩溶液、例えば硝酸鉄溶液、水酸化鉄溶液、塩化鉄溶液、硫酸鉄溶液などの形態で供給し、かつ該塩溶液の供給速

度を、前記カーボン粉末が分散された溶液に対して、 $0.88$ ないし $11\text{ mmol}/\text{分}$ とすることが望ましい。

【0016】また、卑金属担持工程は、前記速度で前記塩溶液の供給がなされた後の溶液に対して、アルカリ溶液を供給し、かつ該アルカリ溶液の供給速度を、前記塩溶液が混合された溶液に対して、 $1.25$ ないし $10\text{ mmol}/\text{分}$ とすることが望ましい。

【0017】こうして得られる燃料電池用電極触媒は、従来知られていた電極触媒と比べて、きわめて高い活性を示す。即ち、製造方法が新規なものであるだけでなく、得られた電極触媒自身も新規なものであると言える。本発明の第1の燃料電池用電極触媒は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、貴金属原子と卑金属原子との数の比が、EDX分析で、 $0.14$ 以上であることを要旨としている。即ち、発明者等は、得られた電極触媒のEDX分析により得られた原子の数の比と電極触媒としての機能とを調べ、既述した製造方法に拠れば、高い性能を示す電極触媒を得ることができ、かつその触媒は、貴金属原子と卑金属原子との数の比が、 $0.14$ 以上であることを見出した。原子の数の比とは、例えば白金と鉄であれば、原子数で $\text{Fe}/\text{Pt}$ を言う。EDX分析とは、エネルギー分析型エックス線分析法であり、個々の触媒粒子に電子線を当て、電子線と構成原子との相互作用により生じるエックス線(X線)のスペクトルを解析することで、個々の触媒粒子に含まれている元素を分析する手法である。かかる手法により求められた個々の触媒粒子に含まれる貴金属原子と卑金属原子の数の比は、担体に担持された総量としての貴金属と卑金属の単純な原子比や重量比とは異なる。かかる値により特定された原子の数の比以上の値を持つ電極触媒では、貴金属の触媒作用が向上し、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示す。

【0018】本発明の電極触媒は、この他の特性によっても特定することができる。即ち、本発明の第2の燃料電池用電極触媒は、貴金属原子と卑金属原子との結合数比が、EXAFS分析で $0.10$ 以上であることを要旨としている。即ち、発明者等は、得られた電極触媒のEXAFS分析により得られた原子の結合数の比と電極触媒としての機能とを調べ、既述した製造方法に拠れば、高い性能を示す電極触媒を得ることができ、かつその触媒は、貴金属原子と卑金属原子との結合数の比が、 $0.10$ 以上であることを見出した。貴金属原子と卑金属原子の結合数比とは、例えば白金と鉄であれば、 $(\text{Pt}-\text{Fe}) / \{ (\text{Pt}-\text{Fe}) + (\text{Pt}-\text{Pt}) \}$ を言う。即ち、試料において、貴金属原子の全結合数( $\text{Pt}-\text{Pt}$ と $\text{Pt}-\text{Fe}$ )における貴金属原子と卑金属原子の隣り合っている数( $\text{Pt}-\text{Fe}$ )の割合を言う。EXAFS分析とは、エネルギーを連続的に変えながらエックス線を試料に照射し、得られた吸収スペクトルに現れた

微細構造から、ほとんどナノメートルのオーダーで、配列を特定する分析方法である。エックス線を照射された試料では、その波長に応じて特定の内核電子が励起され光電子として飛び出してくるが、その原子の近くに他の原子が存在すれば、光電子は散乱される。この散乱の様子が、吸収スペクトルの微細構造として現れるので、これを解析することから、ターゲットの原子の近傍に存在する他の原子などの情報（原子の種類や距離など）を得ることができるのである。かかる手法により求められた貴金属原子と卑金属原子の結合数の比は、原子レベルで見た合金の配列の状態を示しており、単純な原子比や重量比とは異なる。かかる値により特定された原子の結合数の比以上の値を持つ電極触媒では、貴金属の触媒作用が向上し、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示す。

【0019】本発明の第3の燃料電池用電極触媒は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、電極形成前の粉末の状態での酸素脱離完了温度が280℃以下であることを要旨としている。発明者等は、得られた電極触媒の酸素脱離完了温度と電極触媒としての機能とを調べ、既述した製造方法に拠れば、高い性能を示す電極触媒を得ることができ、かつその触媒は、酸素脱離完了温度として、280℃以下を示すことを見出した。ここで、酸素脱離完了温度とは、得られた触媒粉末を大気環境中に曝した後のものを試料とし、不活性ガス（例えばヘリウムガス）を流した環境下で徐々に加温し、試料から脱離してくる酸素量を測定し、脱離が完了してそれ以上脱離してこなくなった温度を言う。

【0020】また、本発明の第4の燃料電池用電極触媒は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された燃料電池用電極触媒であって、電極形成前の粉末の状態での二酸化炭素脱離ピーク温度が300℃以下であることを要旨としている。この燃料電池用電極触媒は、発明者等は、得られた電極触媒の二酸化炭素脱離ピーク温度と電極触媒としての機能とを調べ、既述した製造方法に拠れば、高い性能を示す電極触媒を得ることができ、かつその触媒は、二酸化炭素脱離ピーク温度として、300℃以下を示すことを見出した。ここで、二酸化炭素脱離ピーク温度とは、得られた触媒粉末を大気環境中に曝した後のものを試料とし、不活性ガス（例えばヘリウムガス）を流した環境下で徐々に加温し、試料から脱離してくる二酸化炭素量を測定し、脱離がもっとも激しく生じるピーク温度を言う。

【0021】貴金属と卑金属の合金がカーボンに担持された燃料電池用電極触媒の場合には、これを単一組成の気体の吸着量で特定することも可能である。即ち、本発明の第5の燃料電池用電極触媒は、電極形成前の粉末の状態での単一組成も気体の吸着量が、貴金属1グラム当たり所定値以上であることを要旨とする。例えば、単一組成の気体が一酸化炭素の場合、貴金属1グラムあたり

の吸着量が12Ncc以上の電極触媒は、従来にない高い活性を示す。なお、単一組成の気体としては、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガス、酸素ガスなどのガスを用いることができる。

【0022】なお、こうした燃料電池用電極触媒としては、貴金属として白金を用い、卑金属として鉄を用いたものが考えられる。白金-鉄の組み合わせは、きわめて良好な活性を示した。

【0023】次に、本発明を、電極触媒の評価方法として把握した態様について説明する。本発明の第1の評価方法は、貴金属-卑金属合金がカーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、前記燃料電池に用いられる電極触媒が収容されている収容装置内に単一組成の気体を供給し、前記電極触媒に吸着された該単一組成の気体の吸着量を算出し、算出された該単一組成の気体の吸着量から前記燃料電池の出力電位を算出することを要旨としている。

【0024】発明者等は、貴金属-卑金属の合金がカーボンに担持された電極触媒において、これを用いて形成する燃料電池の性能が、一酸化炭素ガスなどの単一組成の気体の吸着量で評価できることを見出したのである。即ち、燃料電池を形成しなくても、電極触媒の単一組成のガスの吸着量を用いることで、最終的に得られる燃料電池の性能を評価することができ、結果的に開発のリードタイムを短縮することができる。こうした単一組成のガスとしては、一酸化炭素ガスの他、二酸化炭素ガス、水素ガス、酸素ガスなど、種々のガスを考えることができる。

【0025】また、本発明の第2の評価方法は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、前記電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との数の比をEDX分析により求め、該比に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出することを要旨としている。EDX分析によれば、個々の触媒粒子に含まれる貴金属原子と卑金属原子の数の比を求めることができる。これは、担体に担持された総量としての貴金属と卑金属の単純な原子比や重量比とは異なる。かかる値により特定された原子の数の比以上の値を持つ電極触媒では、貴金属の触媒作用が向上し、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示す。この値を用いることで、最終的に得られる燃料電池の性能を評価することができ、結果的に開発のリードタイムを短縮することができる。

【0026】本発明の第3の評価方法は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、前記電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との結合数比をEXAFS分析により求め、該結合数比に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出することを要旨としている。EXAFS分析によれば、触媒粉末における貴金属



原子と卑金属原子の結合数の比を求めることができる。この値は、原子レベルで見た合金の配列の状態を示しており、単純な原子比や重量比とは異なる。かかる値により特定された原子の結合数の比以上の値を持つ電極触媒では、貴金属の触媒作用が向上し、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示す。即ち、この結合数比の値は、電極触媒の活性を示していることから、この値を用いることで、最終的に得られる燃料電池の性能を評価することができ、開発のリードタイムを短縮することができる。

【0027】更に、本発明の第4の評価方法は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、前記電極形成前の触媒粉末における酸素脱離の完了温度を測定し、該測定した脱離温度に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出することを要旨としている。

【0028】発明者等は、新たに得た貴金属-卑金属合金系の電極触媒の燃料電池としての性能が、電極形成前の触媒粉末の形態における酸素脱離の完了温度を測定することで、評価できることを見出した。即ち、触媒粉末を徐々に加温して、触媒粉末から脱離してくる酸素量を測定し、脱離が完了する温度を測定すると、脱離の完了温度が低いほど、電極を形成した後の触媒の機能が良好であることが見出された。従って、この脱離完了温度を測定することで、燃料電池としての出力電位を算出して、触媒の燃料電池電極形成時の性能を評価することができるのである。この結果、いちいち燃料電池を制作しなくても電極触媒の性能を評価することができ、開発のリードタイムを短縮することができる。

【0029】本発明の第5の評価方法は、貴金属と卑金属の合金が、カーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する方法であって、前記電極形成前の触媒粉末の二酸化炭素脱離ピーク温度を測定し、該測定した二酸化炭素脱離ピーク温度に基づいて前記燃料電池の出力電位を算出することを要旨としている。

【0030】発明者等は、新たに得た貴金属-卑金属合金系の電極触媒の燃料電池としての性能が、電極形成前の触媒粉末の形態における二酸化炭素脱離のピーク温度を測定することで、評価できることを見出した。即ち、触媒粉末を徐々に加温して、触媒粉末から脱離してくる二酸化炭素量を測定し、脱離がもっとも強く生じる温度（ピーク温度）を測定すると、脱離のピーク温度が低いほど、電極を形成した後の触媒の機能が良好であることが見出された。従って、このピーク温度を測定することで、燃料電池としての出力電位を算出して、触媒の燃料電池電極形成時の性能を評価することができるのである。この結果、いちいち燃料電池を制作しなくても電極触媒の性能を評価することができ、開発のリードタイムを短縮することができる。

【0031】こうした評価方法において、対象となる触

媒を構成する貴金属として白金を採用し、卑金属として鉄を採用することができる。この組み合わせによる触媒は、上記の評価方法により、精度良くその燃料電池形成時の機能を評価することができる。もとより、貴金属として白金以外の金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等を採用することも、本発明の評価方法を適用する妨げとはならない。卑金属として、鉄以外のニッケル、マンガン、コバルト、クロム、銅、亜鉛、モリブデン、タングステン、ゲルマニウム、錫等を採用することも、同様に可能である。

【0032】なお、この発明は、燃料電池の性能の評価装置として把握することもできる。即ち、本発明の燃料電池の性能の評価装置は、貴金属-卑金属合金がカーボンに担持された電極触媒を用いた燃料電池の性能を評価する装置であって、前記燃料電池に用いられる電極触媒が収容されている収容装置内に単一組成の気体を供給する単一組成気体供給手段と、前記電極触媒に吸着された該単一組成の気体の吸着量を算出する吸着量算出手段と、算出された該単一組成の気体吸着量から前記燃料電池の出力電位を算出する出力電位演算手段とを備えたことを要旨とする。

【0033】かかる装置によれば、燃料電池の性能を、単電池を形成する前の電極触媒の状態で評価することができ、上記評価方法と同様の作用効果を奏することかできる。単一組成の気体としては、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガス、酸素ガスなどを用いることができる。

【0034】次に、本発明の燃料電池の製造方法について説明する。上記の電極触媒およびその評価方法を利用して、燃料電池を製造することができる。本発明の燃料電池の製造方法は、比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、該カーボンに、貴金属の一つを、所定担持密度で担持させる貴金属担持工程と、該貴金属が担持されたカーボンの担体に、卑金属の一つを、所定担持密度で担持させる卑金属担持工程と、該担持された卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温する昇温工程と該昇温して還元処理を行なった後、更に加温して、前記カーボンを担体として、前記貴金属と前記卑金属との合金化を行なう合金化工程と、該合金として得られた電極触媒の粉末を評価する評価工程と、該評価済みの触媒粉末を、電解質膜に固定して単電池を形成する形成工程とを備えたことを要旨としている。

【0035】かかる製造方法によれば、単電池の形成前に、燃料電池用電極触媒の性能を評価することができ、性能が不十分な単電池を形成することがない。単電池において電解質膜に触媒粉末を固定する場合には、一旦形成された電解質膜から触媒を分離することは困難なので、単電池の形成前に、触媒の評価を行ない、評価済みの電極触媒を用いて製造を行なう利点は大きい。こうして製造された単電池を、例えば積層した燃料電池は、電

極触媒については所望の性能を発揮する。

【0036】上述した燃料電池の製造方法における評価工程では、既に電極触媒の評価方法で説明したように、

①電極触媒に吸着される一酸化炭素ガスなどの単一組成の気体の吸着量、

②電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との数の比であってEDX分析により求めた値、

③電極形成前の触媒粉末における貴金属原子と卑金属原子との結合数比であってEXAFS分析により求めた値、

④電極形成前の触媒粉末における酸素脱離の完了温度、

⑤電極形成前の触媒粉末の二酸化炭素脱離ピーク温度などを用いて、評価を行なうことができる。なお、この製造方法において、貴金属として白金を選択し、卑金属として鉄を選択することも、得られる燃料電池の性能を向上する上で望ましい。もとより、白金や鉄以外の貴金属、卑金属を選択することも可能である。また、選択する金属の数を増やし、三元系以上の多元系の合金触媒を用いることができることは、既に述べた通りである。

【0037】この電極触媒の製造装置によれば、比表面積が所定値以上のカーボンを担体として、貴金属の一つと卑金属の一つとを担持させ、これを卑金属の還元処理が可能な温度まで昇温し、還元処理を行なった後、更に加温して、貴金属と卑金属との合金化処理を行なう。こうして得られた電極触媒は、きわめて高い触媒活性を示す。従って、これを燃料電池用電極に用いると、燃料電池として高い出力電位を得ることができる。

【0038】本発明のもう一つの電極触媒の製造方法は、貴金属系の電極触媒に関するものであり、燃料電池に用いられる電極触媒の製造方法であって、比表面積が600以上1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満のカーボン担体に、貴金属の一つを所定担持密度で担持させることを要旨としている。こうした貴金属としては白金を選択することができる。本発明者等は、既に比表面積が1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上のカーボン担体に貴金属系触媒を担持したものが優れた性能を示すことを見い出したが、更に実験を重ねて、比表面積が600以上1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満のものも、電極触媒として優れた特性を示すことを見い出した。

【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。まず、本発明の一実施例としての燃料電池の製造方法について説明する。図1は、第1実施例としての燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【0040】本実施例では、燃料電池は、図1示す製造工程を経て製造される。工程は、大きくは、電極触媒の製造工程（工程S1ないしS4）と、燃料電池としての組立工程（S11ないしS13）からなる。両工程について、順次説明する。まず、電極触媒の製造工程では、カーボンブラックを水に投入し、攪拌・分散する処理を行なう（ステップS1）。具体的には比表面積が205

$\text{m}^2/\text{g}$ 以上（望ましくは600 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上）のカーボンブラック粉末578gを水58リットルに投入する。その後、カーボン粉末を投入した水を約4時間攪拌し、カーボン粉末を水に十分に分散させるのである。

【0041】次に、白金担持工程を実行する（ステップS2）。この工程は、次の三つの過程から構成されている。

①カーボン粉末を分散させた水溶液に、貴金属の一つとして白金を選択し、この白金390gを含有する亜硫酸系白金を硫酸水溶液8000gに添加した形態で加え、十分に攪拌する。

②ここに過酸化水素7リットルを2時間かけて滴下した後、約1時間かけて、加温し（実施例では、95℃まで昇温した）、その温度で1時間ほど保持し、その後、室温まで冷却する。

③冷却した後、蒸留水を用いて濾過し、濾液のpHが5以上になるまで洗浄し、その後、100℃で6時間真空乾燥する。

以上の処理により、カーボンブラックに40重量%の白金を担持した白金担持カーボン触媒963gが得られた。なお、水に分散させたカーボンブラックに対する添加した亜硫酸系白金の量を調整することにより、最終的に得られる触媒における白金の重量%は調整可能である。最終的な触媒としての機能については、後述するが、白金の担持密度は、少なくとも15重量%から70重量%であれば、電極触媒としての機能を発揮することができる。なお、ここで一旦乾燥工程を経て白金担持カーボンを得るのは、電極触媒の量を正確に管理するためであり、工程が安定化すれば、乾燥過程を経ることなく、洗浄後直ちに以下の工程（ステップS3以下）に移行しても良い。

【0042】次に、この白金担持カーボンに鉄を担持させる鉄担持工程を実行する（ステップS3）。この工程は、次の二つの過程から構成されている。

①乾燥させて得られた白金担持カーボン（963g）を水5.5リットルに投入して、約1時間攪拌し、十分に分散させる。

②その後、0.1Mの硝酸鉄の6水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）6.6リットルを1時間かけて滴下し、2時間攪拌する。滴下速度は、0.11リットル/分であり、鉄（Fe）原子としては11ミリmol/分に相当する。滴下が完了した時点では、白金-鉄合金組成として、鉄33atom%に相当する。即ち、白金原子3個当たり、鉄原子1個の割合となっている。

③次に、攪拌を続けながら、1.7%のアンモニア水溶液3.6リットルを3時間かけて滴下する。滴下速度は、20cc/分である。これはアンモニア分子としては、10ミリmol/分に相当する。なお、滴下するものは、アンモニア水溶液に限定されるものではなく、溶液をアルカリ性にするものであれば、採用可能である。水



溶液は、アンモニア等の投入により、そのpHは値10程度までアルカリ化される。

④以上の処理により、水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が白金担持カーボン上に析出するので、これを蒸留して固形物とし、更に蒸留水を用いて濾過し、濾液のpHが値4.5以上になるまで洗浄した後、100℃で6時間真空乾燥する。

以上の処理により、白金38.8重量%、鉄3.7重量%がそれぞれ担持されたカーボン触媒が得られる。

【0043】次に、こうして得られたカーボン触媒を、還元する還元工程を実施する(ステップS4)。この還元工程は、次の4つの過程から構成されている。

①カーボン触媒を粉碎して粉体とし、これを電気炉に入れる。

②100%の水素ガスを流通し、電気炉により4時間かけて、鉄を還元可能な温度(この実施例では500℃)まで昇温し、1時間保持し、その後、窒素ガスを流通し、900℃まで昇温し、1時間保持した。その後、室温まで冷却した。

以上の処理により、白金38.8重量%、鉄3.7重量%が、ほぼ完全に合金化されて担持された白金-鉄合金カーボンの電極触媒が得られたことになる(製造工程1)。

【0044】以上で、電極触媒の製造工程は完了し、次に燃料電池としての組立工程を実行する。まず、電極触媒製造工程により得られた電極触媒を固体高分子電解質および有機アルコール系溶剤中にて攪拌し、得られたインク状の電極触媒を電解質膜上に塗布して固定する膜製造工程を実施する(ステップS11)。この膜の製造方法は、Decal法として、公知のものである。もとより、他の方法により電解質膜を製造しても良い。固体高分子電解質膜および有機アルコール系用材は、公知のものを使用することができる。こうして、電極触媒を電解質膜に固定した膜-電極接合体(以下、MEAという)が得られる。そこで、このMEAを、セパレータと組み合わせる単電池を形成する単電池形成工程を実施する(ステップS12)。最後に、形成された単電池を所望の数だけ積層させ、その両端に集電板を配置して燃料電池を組み上げる組立工程を実施する(ステップS13)。

【0045】以上の処理により、燃料電池ができあがる。次に、得られた燃料電池の特性について説明する。燃料電池の特性は、内部抵抗分を補正した出力電圧であるIR補正電圧により評価することができる。以下に示すIR補正電圧 $V_i$ は、比較のために、電極 $1\text{cm}^2$ 当たりの触媒に含まれる白金Pt0.2ミリグラム当たり換算し、かつ電極 $1\text{cm}^2$ 当たり0.5Aの電流を取り出した場合の出力電圧(単位はmVボルト)に、較正してある。

【0046】以上説明した製造方法により得られた白金

鉄合金担持電極触媒を用いた燃料電池は、きわめて良好な特性を示した。実施例として示した製造方法により得られた電極触媒を組み込んだ燃料電池では、単電池におけるIR補正電圧 $V_i$ は、780ミリボルトを超えており、従来の電極触媒を用いた燃料電池と比べて良好な特性を示した。

【0047】この白金-鉄合金系電極触媒の特性を、他の白金-卑金属合金系触媒と共に、白金触媒と比較して、図2に示す。図2は、カーボンに担持された金属の総量を同一(40重量%)に調整した種々の電極触媒を用いてその有効白金面積当たりの電流密度(A/C)を測定したものである。測定条件は次の通りである。

- ・合金触媒における白金と卑金属の原子個数における割合は3:1、
- ・電解質膜は、ナフィオンN115(デュボン社製)
- ・セル温度80℃

図示するように、白金単体の触媒に対して、白金-鉄、白金-ニッケル、白金-マンガン、白金-コバルト、白金-クロム、などの合金触媒が高い特性を示した。なお、同様の傾向は、白金以外の貴金属と、鉄、ニッケルなどの卑金属との合金触媒にも見られた。

【0048】上記の製造工程において、様々な要因が、最終的に得られた触媒の機能に影響を与える。このうち次の5つの要因について、以下説明する。これらの要因は、電極触媒の機能を、より高いものにする上で重要な要因と考えられる。

- ①カーボンブラックの比表面積、
- ②還元工程における還元温度、
- ③白金担持工程における過酸化水素等の参加用薬液の滴下速度、
- ④鉄担持工程における硝酸鉄などの鉄の塩溶液の滴下速度、
- ⑤鉄担持工程におけるアンモニア等のアルカリ溶液の滴下速度

【0049】＜用いたカーボンブラックの比表面積による相違＞担体として利用したカーボンブラックの比表面積は、電極触媒の機能に大きな影響を与える。得られた白金-鉄合金触媒において、カーボンのBET比表面積(単位 $\text{m}^2/\text{g}$ )とIR補正電圧 $V_i$ (単位ミリボルト)との関係は、次の通りであった。

【0050】

【表1】

比表面積	IR補正電圧V <sub>i</sub>
42	726
62	732
77	742
84	740
242	743
256	745
800	785
1000	805
1250	810

【0051】この関係をグラフにしたのが図3である。  
図示するように、比表面積とIR補正電圧V<sub>i</sub>との間に

還元温度(℃)	EDX値	EXAFS値	IR補正電圧
350	0.16	0.13	765
450	0.19	0.18	805
600	0.24	0.29	815

【0054】表2から明かなように、還元温度を400℃、望ましくは450℃以上とすることにより、十分なIR補正電圧を得ることができる。還元温度を400℃以上とすると、白金と共にカーボン上に担持された鉄が完全に還元され、触媒機能を十分に発揮するためと考えられる。これを裏付けるために、還元温度と結合エネルギーとの関係をXPS分析により調べた結果を、図4に示す。XPS分析は、得られた白金-鉄合金系触媒にエックス線を当て、そのエネルギーにより放出された電子のエネルギー強度をプロットしたものである。図において、横軸は結合エネルギー(単位eV)、縦軸は放出された電子の数を示す。白金と共にカーボン上に担持された鉄は、酸化鉄FeO、三酸化二鉄Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および還元された鉄Fe(電気陰性度の高い電子と結合していない状態)の三つの形態を取り得るものと考えられる。各形態における結合エネルギーは知られているから、放出された電子のエネルギー強度を検出することにより、どの形態で鉄が存在するかを知ることができる。図2において、グラフのパラメータは、還元温度である。

【0055】還元温度600℃のグラフH6では、707eVに明確なピークが現れており、大部分の鉄が還元された状態で存在していることが分かる。また、常温や200℃程度で還元処理を行なった場合(グラフH0, H2)には、大部分の鉄が酸化鉄の形態で存在することが分かる。400℃以上の温度で還元処理を行なった場

は、比表面積がおおよそ600m<sup>2</sup>/g以上とそれ以下では、異なる関係が存在すると想定することが可能である。従って、白金-鉄合金系の電極触媒を製造する際、担体となるカーボンブラックの比表面積を600m<sup>2</sup>/gとしておくことは、得られる燃料電池の特性を良好なものとする上で好適である。

【0052】<還元工程における還元温度>図1に示した還元工程S4の還元温度と電極触媒の特性との関係を、表2に示した。このデータは、比表面積1000m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックを用いたものである。EDX値やEXAFS値については、後で詳しく説明する。

【0053】

【表2】

合には(グラフH4参照)、かなりの割合で還元された鉄が存在していると推認する事ができる。このことから、還元処理の温度を400℃以上とすれば、白金-鉄合金系電極触媒では、白金はもとより鉄も、還元された状態で存在することになり、表1に示したように、この触媒を用いて構成した単電池は、高いIR補正電圧を得ることができる。

【0056】<白金担持工程における過酸化水素の滴下速度>白金担持工程S2において、過酸化水素の滴下速度を、本実施例では、従来工程と比べて1/10程度とした。この結果、白金がカーボン表面に析出する際の分散性が向上し、かつ白金粒子の粒径も2ナノメートル(nm)程度となった。この結果、白金-鉄合金触媒の特性は、従来の製造方法によるものと比べて大きく改善された。

【0057】<鉄担持工程における硝酸鉄の滴下速度>鉄担持工程S3において、硝酸鉄を滴下する速度は、8.8cc/分(0.88ミリmol/分)とした。かかる滴下速度の違いを、次に説明するアンモニアの滴下速度の違いと併せて表3に示す。表3は、これらの薬液の滴下速度と、それらの条件の下で得られた電極触媒を用いて形成した単電池におけるIR補正電圧V<sub>i</sub>とを示すものである。

【0058】

【表3】

工程	製造工程1	製造工程2	製造工程3	製造工程4
硝酸鉄投入	110cc/分 (11mmol/分)	8.8cc/分 (0.88mmol/分)	同左	同左
アンモニア投入	20cc/分 (10mmol/分)	同左	2.5cc/分 (1.25mmol/分)	同左
還元処理	400℃	同左	同左	500℃
IR補正電圧mV	745	785	805	815

【0059】表3に示したように、製造工程1と製造工程2とでは、硝酸鉄の投入速度以外の条件は同じである。製造工程2における硝酸鉄の滴下速度は、製造工程1の滴下速度11ミリmol/分と比べて1/10程度とした。製造工程1により得られた電極触媒で構成した単電池のIR補正電圧Viは745ミリボルト、製造工程2（0.88ミリmol/分）により得られた電極触媒を用いた場合は785ミリボルトとなり、滴下速度を遅くすることにより、得られる電極触媒の特性は明らかに改善された。

【0060】＜鉄担持工程におけるアンモニアの滴下速度＞製造工程2と製造工程3とでは、鉄担持工程S3において鉄をカーボン単体に析出させるために用いたアンモニアの滴下速度以外の条件は同じである。製造工程2では、アンモニアの滴下速度は20cc/分としたが、製造工程3では、その1/8程度（2.5cc/分）と低くした。アンモニアの滴下速度を遅くしたことで、得られる電極触媒を用いて形成した単電池におけるIR補正電圧は、805ミリボルトまで改善された。

【0061】＜還元工程における還元温度＞製造工程3と製造工程4とでは、還元工程S4の還元温度以外の条件は同じである。製造工程3では、還元温度は400℃、製造工程4では、還元温度を500℃としている。この結果、還元処理を経て得られた電極触媒を用いて形成した単電池におけるIR補正電圧は、815ミリボルトまで改善された。

【0062】上記の製造方法により得られた電極触媒における白金鉄合金の担持密度について説明する。カーボン担体における白金鉄合金の担持密度は、燃料電池に要求される性能から、適切な範囲に選択する。本実施例では、望ましい白金鉄合金の担持密度は、15ないし70%であった。白金鉄合金の担持密度とその電極触媒を用

いた単電池におけるIR補正電圧との関係を図5に示した。図示するように、本実施例で用いた白金鉄合金触媒の使用可能な担持密度の範囲は広く、15ないし70%の範囲内で、自由に調整することが可能であった。

【0063】次に、本発明の第2の製造方法について説明する。また、この燃料電池の製造方法の一工程として、電極触媒の製造方法についても、併せて説明する。更に、この電極触媒の製造方法の一部として、電極触媒の評価方法について説明する。この電極触媒の評価方法は、燃料電池の製造方法の一部に組み込まれている。図6は、第2実施例の製造工程を示す工程図である。

【0064】図6に示すように、第2実施例としての燃料電池の製造方法は、第1実施例とほぼ同一の工程を用い、工程S4の後に、電極触媒の評価を行なう評価工程S20を備える。工程S1ないしS4により得られた電極触媒を、この評価工程S20により評価し、評価の結果、燃料電池として形成した場合に良好な特性を示すという評価が判定工程S27により得られた場合、判定に合格した電極触媒のみを用いて、その後の燃料電池の組立工程S11以下に進む。評価により、特性が不十分とされた電極触媒はここで除外され、廃棄または再生処理S30に供される。

【0065】この実施例によれば、得られた燃料電池は、評価済みの電極触媒を用いているので、その性能は、バラツキが小さく、優れた特性を示す。従って、この電極触媒を用いれば、単電池間個体差を著しく低減することができると共に、高い電池性能を備える単電池を製造することができる。また、これら個体差が少なく電極性能の高い電極を有する単電池を備えることにより、各単電池間の電池特性のばらつきが少なく、高い電池特性を備える燃料電池を製造することができる。

【0066】次に、上記実施例における評価方法につい

て詳しく説明する。評価方法としては、種々の手法を開発したが、まず単一組成の気体（この実施例では一酸化炭素ガス）の吸着量により評価する方法について説明する。図7は、第2実施例としての製造方法における評価工程で用いた燃料電池の評価装置の構成を模式的に示す模式図である。

【0067】燃料電池の評価装置は、製造工程S1ないしS4により製造され、乾燥されて粉体の状態で得られた電極触媒を試料として収容する試料収容装置100、試料収容装置100に対して水素ガスを供給する水素ガス供給装置200、試料収容装置100に対して単一組成の気体の一つである一酸化炭素ガスを供給する一酸化炭素ガス供給装置300、試料収容装置100から排出された一酸化炭素ガスを検出する一酸化炭素ガス検出装置400、得られたデータに基づいて燃料電池の性能

（IR補正電圧の予測値）を算出する演算装置500、水素ガス供給装置200、一酸化炭素ガス供給装置300や一酸化炭素ガス検出装置400、演算装置500を制御する制御装置600を備えている。なお、試料収容装置100は説明の都合上、拡大して図示されており、現実には用いられる試料収容装置の大きさ、あるいは、他の装置200、300等との大小比とは必ずしも一致しない。

【0068】試料収容装置100は、電極触媒試料Sを載置する試料載置台110と、水素ガス導入口120、一酸化炭素ガス導入口130、および一酸化炭素ガス排出口140とを備えている。各導入口120、130および排出口140には試料収容装置100への水素ガスおよび一酸化炭素ガスの所望しない流入、あるいは、試料収容装置100からの一酸化炭素ガスの所望しない流出を防ぐために弁機構（図示しない）が配置されている。なお、試料収容装置100内に導入された水素ガスは図示しない排出口から大気中へ放出される。

【0069】水素ガス供給装置200は、試料収容装置100に対して水素ガスを供給する水素ガス供給配管210を備えており、この水素ガス供給配管210は、水素ガス導入口120に連結されている。水素ガス供給装置200は、電極触媒試料Sを還元するために水素ガスを供給し、電池性能評価の前処理を実行する。水素ガス供給装置200には、水素ガスを過熱するためのヒータ（図示省略）、水素ガスを供給するための供給ポンプ等が備えられている。このとき供給される水素ガスの温度は、80℃～200℃である。

【0070】一酸化炭素ガス供給装置300は、試料収容装置100に対して一酸化炭素ガスを供給する一酸化炭素ガス供給配管310を備えている。この一酸化炭素ガス供給配管310は、一酸化炭素ガス導入口130に連結されている。一酸化炭素ガス供給装置300には、一酸化炭素ガスを過熱するためのヒータ（図示せず）、一酸化炭素ガスを供給するための供給ポンプ等が備えら

れている。一酸化炭素ガス供給装置300は、所定質量の一酸化炭素ガスを、80℃にてパルス状に供給することができる。

【0071】一酸化炭素ガス検出装置400は、一酸化炭素ガス排出口140に接続されていると共に吸着されなかった一酸化炭素ガスを検出装置400内に導入するための一酸化炭素ガス導入配管410を備えている。一酸化炭素ガス検出装置400には、導入された一酸化炭素ガス中の一酸化炭素ガス量を検出するセンサ、および一酸化炭素ガスの導入を促すための吸気ポンプ等が備えられている。

【0072】演算装置500は、一酸化炭素ガス検出装置400と接続されており、試料収容装置100に供給された一酸化炭素ガス全量と一酸化炭素ガス検出装置400によって検出された一酸化炭素ガス量との差分から電極触媒試料Sに吸着された一酸化炭素ガスの吸着量

（ $N_{cc}/g-Pt$ ）を算出する。ここで求められる一酸化炭素ガス吸着量は、標準状態における白金単位質量当たりの吸着量（cc）である。演算装置500は、算出された一酸化炭素ガス吸着量から電極触媒を用いて単電池を形成した際に得られると想定されるIR補正電圧 $V_i$ を算出する。

【0073】制御装置600は、所定の順序で水素ガス供給装置200に対して水素ガスの供給を指示し、一酸化炭素ガス供給装置300に対して一酸化炭素ガスの供給を指示する。また、一酸化炭素ガス検出装置400から検出された一酸化炭素ガス量を取得し、演算装置500に対して電極触媒試料Sに吸着された一酸化炭素ガス量を演算させる。次に、これら所定の順序および詳細な制御内容について説明し、併せて本評価装置を用いた評価の手法について説明する。

【0074】評価工程S20の詳しい処理手順を図8に示した。図示するように、評価工程S20では、上記燃料電池の評価装置を用いて、電極触媒の評価を以下の手順で行なう。評価工程S20では、まず電解質膜上に固定される電極触媒の試料Sを約0.06g秤量し、試料載置台110に載置する（ステップS21）。ここで用いられる電極触媒は、触媒製造工程S1ないしS4により、カーบอนを担体として所定量の白金Ptおよび鉄Feの合金が担持されている触媒である。

【0075】製造された電極触媒試料Sを試料載置台110に載置した後、前処理として白金鉄合金に吸着されているガスを還元除去する処理（ステップS22）を行なう。この還元処理では、水素ガス供給装置200を介して80ないし200℃の水素ガスを15分間にわたって試料収容装置100内に流通させる。

【0076】一般的に還元反応の観点からは還元時温度は高いことが望ましく、例えば、排気ガス中の一酸化炭素を吸着するための排気ガス浄化用触媒の触媒評価試験では、約400℃の環境下で酸素ガスおよび水素ガスを

用いて試料の酸化・還元処理が実行される。しかしながら、本実施例ではシンタリングを防ぐために約 80 ないし 200℃といった比較的低い温度域で水素ガスのみを用いて電極触媒試料 S の還元を行なう。

【0077】この温度で還元が十分に行なわれることは、次のようにして確認した。即ち、白金鉄合金において、金属粒子の表面に現れている金属原子 1 個に対して 1 個の CO 分子が吸着されるものと仮定し、以下の算出方法に基づいて CO 分子の吸着量 (Ncc/g-Pt) から白金粒子の粒子径 (直径) を算出することができる。このとき、還元が不十分であれば金属粒子表面に現れている金属原子の全てが活性ではない (反応に寄与し得ない) ため吸着される CO 分子の総量は減少し、金属粒子の表面に現れている金属原子数は還元が十分である場合と比較して少なく見積もられる (実際には金属粒子表面に現れているが不活性であり反応に寄与し得ないため現れていないものと見なされる)。このため CO 分子の吸着量によって求められる金属粒子径は、例えば X 線回折 (XRD) によって求められる金属粒子の実際の粒子径と比較して大きく計算される。これに対して、還元が十分であれば金属粒子の表面に現れている原子の全てが活性となり、金属粒子表面に現れている原子数が正しく見積もられるため CO 分子吸着量から求められる金属粒子径と X 線回折によって求められる実際の金属粒子径とが一致する。かかる手法を用いて、還元が十分に行なわれていることを確認した。なお、XRD により継続した金属粒径は約 2.6 nm であった。

【0078】水素ガスによる還元が終了した後、一酸化炭素ガス供給装置 300 を介して 100% 一酸化炭素ガスを試料収容装置 100 内にパルス注入する処理を行な

う (ステップ S23)。本実施例において、一回に注入される一酸化炭素ガス量は 1 cc であり、6 回パルス注入される。したがって、試料収容装置 100 内に注入された総一酸化炭素ガス量は 6 cc であり、演算装置 500 は、総一酸化炭素ガス量から一酸化炭素ガス検出装置 400 によって検出された一酸化炭素ガス量を差し引くことで電極触媒試料 S に吸着された一酸化炭素ガス量を算出する処理を行なう (ステップ S24)。

【0079】以上で、白金鉄合金系触媒の評価を終了し、算出された一酸化炭素ガスの吸着量に基づいて、電極触媒の判定を行なう (判定工程 S27)。本実施例では、吸着量が 14 Ncc/g 以上のものを、良品として判定した。一酸化炭素の吸着量から電極触媒の良否を判定できるのは、以下の理由による。

【0080】表 4 は、得られた白金鉄合金系電極触媒について、その一酸化炭素ガスの吸着量と、IR 補正電圧  $V_i$  とを測定した結果を示す。IR 補正電圧  $V_i$  は、電極触媒を用いて MEA を形成し、これを用いて単電池を形成して、実際に測定した。表 4 で、一酸化炭素ガスの吸着量が大きく変動しているのは、用いたカーボンの比表面積が大きく異なっているからであるが、上述したように、一酸化炭素の吸着のメカニズムは、活性を示す白金鉄合金の割合に対して良い相関を示しているため、同じ比表面積のカーボン担体を用いた場合でも、各製造工程における条件のバラツキなどにより、得られた電極触媒の性能にバラツキが生じたとき、一酸化炭素ガスの吸着量を測定することにより、電極触媒の性能を精度良く評価することができる。

【0081】

【表 4】

比表面積	CO 吸着量 (Ncc/g-Pt)	IR 補正電圧 (mV)
256	7	745
42	2	726
84	3	740
62	4	732
242	10	743
77	6	742
800	14	785
1000	19.3	805
1250	18.7	810
1270	16.1	785

【0082】表 4 の関係をグラフにしたのが、図 9 である。図 9 から理解されるように、電極触媒の一酸化炭素ガス吸着量と燃料電池の IR 補正電圧との間には比例関係が成立し、電極触媒の一酸化炭素ガス吸着量が増加すると燃料電池の IR 補正電圧も増加する。また、両者の関係は一次関数関係に近似することができるため、電極

触媒の一酸化炭素ガス吸着量を知れば、最終的に製造される燃料電池の性能、端的には、燃料電池の IR 補正電圧を評価することができるのである。

【0083】以上説明したように、第 2 実施例で採用した評価方法によれば、電極触媒の粉末体を試料として用いることにより、その電極触媒を用いて製造される燃料

電池の特性の評価をすることができる。したがって、これらの評価に当たっては、電極触媒を電解質膜に固定したり、燃料電池の単電池を形成する必要がない。電極触媒粉末の一酸化炭素ガス吸着量を測定するだけで、単電池形成後、または、燃料電池（組電池）形成後の電池性能を得ることができるのである。この結果、従来の測定法において問題となっていた電解質膜上への電極触媒の固定工程をはじめとするMEA化工程が不要となり、測定用の試料を調整する工程を大幅に簡略化することができる。

【0084】また、この評価方法によれば、電極触媒の一酸化炭素ガス吸着量に基づいて、電極触媒の比表面積、並びに電極触媒を有する燃料電池の性能を評価することができる。この評価方法は、電極触媒に通電して測定を行なう電気化学的な評価方法とは異なり一酸化炭素ガスの吸着量に基づくものであるから測定に必要な時間が短縮されると共に、測定手順そのものが極めて容易且つ簡単となる利点を有する。なお、この評価方法では、単一組成の気体として一酸化炭素ガスを用いたが、単一組成の気体としては、この他、二酸化炭素ガス、水素ガス、酸素ガス、等を用いることができる。水素ガスなどを用いて場合には、その温度を制御して、還元除去処理と吸着量測定処理とを、個別に行なえば良い。

【0085】さらに、電気化学的な評価方法であるCV法と異なり、一酸化炭素ガス吸着量に基づいて燃料電池（電極触媒）性能を評価する構成を備えるので、より正確に燃料電池性能を評価することができる。すなわち、導電性を確保するために被検試料が電解質で覆われる必要がなく、従来問題となっていた実際の反応に寄与しない触媒を評価する割合を著しく低減、もしくは排除することができる。

【0086】以上説明した評価方法を採用した本発明の製造方法の第2の実施例によれば、白金鉄合金系電極触媒を製造し、その性能を、電極形成前に評価して、特性の優れた電極触媒を用いて単電池、ひいては燃料電池を製造することができる。このため、性能にバラツキの少ない単電池を製造することができ、高性能の燃料電池を製造することができる。電解質膜に電極を形成するといった作業工程を経ることなく電池の性能を評価できるので、製造工程が簡素化でき、性能が不十分なMEAを製造してしまうということがない。このため、省資源といった点からも利点は大きい。更に、電極触媒の段階でその特性を評価し、特性に応じたグレードの単電池や燃料電池を製造するといった対応も可能である。

【0087】次に、この燃料電池における評価工程S20の他の実施例について説明する。評価工程S20の他の実施例として、以下の4つの変形例を説明する。

①EDX分析による評価

②EXAFS分析による評価

③酸素脱離完了温度による評価

④二酸化炭素脱離ピーク温度による評価

【0088】＜変形例1＞

EDX分析による評価：この変形例では、評価工程S20として、EDX分析により電極触媒の評価を行なう。EDX分析とは、エネルギー分析型エックス線分析法であり、ここでは、製造工程S1ないしS4により得られた白金鉄合金系触媒の粉末に電子線を当て、電子線と構成原子との相互作用により生じるエックス線（X線）のスペクトルを解析する。これにより、電極触媒粉末の個々の触媒粒子に含まれている白金と鉄の割合を分析することができる。かかる手法により求められた個々の触媒粒子に含まれる貴金属原子と卑金属原子の数の比は、担体に担持された総量としての貴金属と卑金属の単純な原子比や重量比とは異なる。かかる値により特定された原子の数の比以上の値を持つ電極触媒では、貴金属の触媒作用が向上し、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示すのである。本変形例でのEDX分析は、分析装置としてNORAN社製のVOYAGERを用い、加速電圧200kV、ビーム径2ナノメートルの分析条件で行なった。

【0089】こうしてEDX分析により評価を行なった後、その値により、判定工程S27を行なう。ここでは、EDX分析によるFe/Ptの原子の数の比が0.14以上の電極触媒を合格品と判定した。これは、表2示したデータおよび表外の実験データから作成した図10に示したように、EDX分析による鉄原子と白金原子との数の比であるFe/Ptが0.14以上の場合に、製造された燃料電池におけるIR補正電圧が、740ミリボルト以上となったことによっている。EDX分析によるこの値（0.14以上）により特定された原子の数の比以上の値を持つ電極触媒が、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示す。なお、EDX分析による白金原子と鉄原子の数の比の値が高いほど、得られた電池のIR補正電圧が高くなるという傾向が存在するので、この比の値により電極触媒のグレードを評価し、使用に応じて電極触媒を分類して、MEAの製造、燃料電池の組立に用いることも可能である。

【0090】＜変形例2＞

EXAFSによる評価：この第2の変形例では、評価工程S20として、EXAFS分析により電極触媒の評価を行なう。EXAFS分析とは、周波数を連続的に変えながらエックス線を試料に照射し、得られた吸収スペクトルに現れた微細構造から、ほとんどナノメートルのオーダーで、配列を特定する分析方法である。エックス線を照射された電極触媒で、その波長に応じて白金原子の特定の内核電子が励起され光電子として飛び出してくるが、その白金原子の近くに鉄の原子が存在すれば、光電子は散乱される。この散乱の様子が、吸収スペクトルの微細構造として現れるので、これを解析することから、ターゲットの白金原子の近傍に存在する鉄などの卑金属



の原子などの情報（原子の種類や距離など）を得ることができるのである。かかる手法により求められた貴金属原子と卑金属原子の結合数の比は、原子レベルで見た合金の配列の状態を示しており、単純な原子比や重量比とは異なる。かかる値により特定された原子の結合数の比以上の値を持つ電極触媒では、貴金属の触媒作用が向上し、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示すのである。

【0091】本変形例では、EXAFS分析は、文部科学省高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設ビームライン9A（2.5 GeV、storage ring）を用いて行なった。光学系の分光器は、Si二結晶モノクロメータを用いた。鉄と白金は、それぞれ3または4ブロックに分けて測定し、鉄については、最小6800 eVから最大8000 eVまで、最小ステップ幅1 eVで、少しずつ測定エネルギーを高めながら測定を行なった。白金については、最低11000 eVから、最大12500 eVまで、最小ステップ幅1 eVで、少しずつエネルギーを高めながら測定を行なった。

【0092】こうしてEXAFS分析により評価を行なった後、その値により、判定工程S27を実施する。ここでは、EXAFS分析による $(Fe-Pt) / \{ (Fe-Pt) + (Pt-Pt) \}$ の値が、0.10以上の値である電極触媒を合格品と判定した。これは、表3に示したデータおよび表外の実験データから作図した図11に示したように、EXAFS分析による鉄原子と白金原子との結合数の比が0.10以上の場合に、製造された燃料電池におけるIR補正電圧が、740ミリボルト以上となったことによっている。EXAFS分析によるこの値（0.10以上）により特定された原子の結合数の比以上の値を持つ電極触媒が、燃料電池用電極触媒として優れた活性を示す。なお、EXAFS分析により得られた結合数の比の値が高いほど低いほど、得られた電池のIR補正電圧が高くなるという傾向が存在するので、EXAFS分析により得られた結合数の比の値により電極触媒のグレードを評価し、使用に応じて電極触媒を分類して、MEAの製造、燃料電池の組立に用いるこ

とも可能である。

### 【0093】<変形例3>

酸素脱離完了温度による評価：この第3の変形例では、製造工程S1ないしS4により製造された電極触媒の粉末を、図12に示した脱離検出装置700に入れ、脱離完了温度を検出した。脱離検出装置700は、電極触媒の粉末Sを載置する試料台710、この試料台710を気密状態に格納する格納容器720、格納容器720内の温度を時間軸に沿って制御可能な温度制御装置730、脱離してくるガスを検出するガス検出装置740、格納容器内に不活性ガス（この例ではヘリウムガス）を充填および継続的に供給する不活性ガス供給装置750等を備える。評価工程S20では、図13に示すように、まず、格納容器720内の試料台710上に所定量の電極触媒粉末を置き（ステップS201）、次に、この格納容器720にヘリウムガスを供給し、内部をヘリウムガスでバージする（ステップS202）。その後、ヘリウムガスの供給を継続しつつ、温度制御装置730により、図14に示すプロファイルで、格納容器720内部の温度を制御する（ステップS203）。

【0094】格納容器720内の温度を図14に示すプロファイルで制御しつつ、ガス検出装置740を用いて、電極触媒粉末から脱離してくるガス量を検出する（ステップS205）。このガス量に基づき、ガスの脱離完了温度を評価する（ステップS206）。この変形例では、検出するガスは酸素ガスである。酸素ガスは、温度の上昇と共に、電極触媒から脱離してくるが、その脱離が完了する温度が存在する。脱離完了温度とは、この変形例では、格納容器720内の温度を10℃アップした際に脱離量の変化量が10%以内に入った最初の温度を言う。いくつかの電極触媒について酸素ガスの脱離量を計測したのが、次表5である。なお、表5には、変形例4で説明する二酸化炭素脱離ピーク温度のデータも併せて示した。

### 【0095】

#### 【表5】

サンプル 番号	酸素脱離 完了温度	二酸化炭素脱離 ピーク温度	IR補正電圧 (mv)
1	271	292	765
2	217	260	794
3	155	165	808
4	142	147	815

【0096】表5の内容を、サンプルの温度と検出ガス（酸素）量との関係に直して作図したのが、図15である。脱離してくるガス量はガス検出装置740で計測したが、この装置は、特定のガスに電荷を与えることで、ガス量をリアルタイムで計測できるGC-MASSである。こうして計測した何種類かの電極触媒の脱離完了温

度と、その電極触媒を用いて構成した燃料電池のIR補正電圧との関係を、図16に示した。

【0097】以上の処理により、製造工程S1ないしS4により製造された電極触媒の酸素脱離完了温度を評価し、次に判定工程S27において、酸素ガスの脱離完了温度が280℃以下の電極触媒を合格品と判定し、燃料

電池の製造工程に供給する。ここで、酸素脱離完了温度が280℃以下の電極触媒を合格品と判断したのは、次の理由による。すなわち、酸素ガスの脱離完了温度と、その電極触媒を用いて形成した燃料電池におけるIR補正電圧*V<sub>i</sub>*との関係を示す図16に見られるように、酸素ガスの脱離完了温度が280℃以下の電極触媒を用いた燃料電池は、そのIR補正電圧が760ミリボルト以上となるからである。

【0098】そこで、評価行程S20で、酸素ガスの脱離完了温度を測定し、この温度により、判定行程S27で判定を行ない、脱離完了温度が280℃以下のものを、合格品として、MEAの製造に供給する。この結果、得られたMEAの性能は、バラツキがなく、単電池、ひいては燃料電池として十分な性能を発揮することができる。なお、脱離完了温度が低いほど、得られた電池のIR補正電圧が高くなるという傾向が存在するので、脱離完了温度により電極触媒のグレードを評価し、使用に応じて電極触媒を分類して、MEAの製造、燃料電池の組立に用いることも可能である。

#### 【0099】<変形例4>

二酸化炭素脱離ピーク温度による評価：この第4の変形例では、製造工程S1ないしS4により製造された電極触媒の粉末を、図12に示した脱離検出装置700に入れ、脱離完了ピーク温度を検出した。脱離検出装置700は、酸素の脱離完了温度を検出した第3の変形例で用いたものと同一の装置であり、ガス検出装置740が、酸素に代えて二酸化炭素量を検出可能となっている。評価工程S20も、二酸化炭素の脱離ピーク温度を測定する点を除いて、図13に示した工程と同様である。即ち、格納容器720内の資料台に710上に所定量の電極触媒粉末を置き（ステップS201）、次に、この格納容器720にヘリウムガスを供給し、内部をヘリウムガスでバージする（ステップS202）。その後、ヘリウムガスの供給を継続しつつ、温度制御装置730により、図14に示すプロファイルで、格納容器720内部の温度を制御する（ステップS203）。

【0100】格納容器720内の温度を制御しつつ、ガス検出装置740を用いて、電極触媒粉末から脱離してくるガス量を検出する（ステップS205）。このガス量に基づき、ガスの脱離ピーク温度を評価する（ステップS206）。この変形例では、検出するガスは二酸化炭素ガスである。二酸化炭素ガスは、温度の上昇と共に、電極触媒から脱離してくるが、その脱離がもっとも激しくなるピーク温度が存在する。脱離ピーク温度とは、この変形例では、格納容器720内の温度を徐々に上昇させた場合に脱離量が最大となるサンプリング温度を言う。ピーク温度の一例を図17に示した。異なる電極触媒について、二酸化炭素ガスの脱離の様子を検出すると、明確なピーク温度が存在することが分かる。なお、ピーク温度の検出結果の一例は、上述した表5に示

した。

【0101】以上の処理により、製造工程S1ないしS4により製造された電極触媒の二酸化炭素ガス脱離ピーク温度を評価し、次に判定工程S27において、二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度が300℃以下の電極触媒を合格品と判定し、燃料電池の製造工程に供給する。ここで、二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度が300℃以下の電極触媒を合格品と判断したのは、次の理由による。すなわち、二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度と、その電極触媒を用いて形成した燃料電池におけるIR補正電圧*V<sub>i</sub>*との関係を示す図18に見られるように、二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度が300℃以下の電極触媒を用いた燃料電池は、そのIR補正電圧が760ミリボルト以上となるからである。

【0102】そこで、評価行程S20で、二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度を測定し、この温度により、判定行程S27で判定を行ない、脱離ピーク温度が300℃以下のものを、合格品として、MEAの製造に供給する。この結果、得られたMEAの性能は、バラツキがなく、単電池、ひいては燃料電池として十分な性能を発揮することができる。なお、脱離ピーク温度が低いほど、得られた電池のIR補正電圧が高くなるという傾向が存在するので、脱離ピーク温度により電極触媒のグレードを評価し、使用に応じて電極触媒を分類して、MEAの製造、燃料電池の組立に用いることも可能である。

【0103】以上、本発明の電極触媒、その触媒を用いた燃料電池およびそれらの製造方法についての第1、第2の実施例および電極触媒の評価方法の四つの変形例等について説明した。これらの説明では、電極触媒における白金鉄合金の担持密度については特に説明しなかったが、カーボン担体における白金鉄合金の担持密度は、燃料電池に要求される性能から、適切な範囲に選択すればよい。本実施例で用いた白金鉄合金触媒の使用可能な担持密度の範囲は広く、図5に示したように、15ないし70%の範囲内で、調整することができる。触媒の担持密度は、燃料電池として構成した場合、水分の補給の状況など、種々のパラメータに影響を与えるので、これらのパラメータを勘案しつつ、最適の担持密度に調整すればよい。実用的なIR補正電圧を得られる担持密度の範囲が広いことは、こうした燃料電池の設計上、有利である。

【0104】なお、上述した第2実施例では、電極触媒の評価方法は、燃料電池の製造方法の一環として用いたが、評価方法単独で利用することも可能である。即ち、上述した評価方法を用いれば、いちいちMEAや単電池あるいは燃料電池を製造しなくても、貴金属-卑金属合金系の電極触媒の性能を評価することができるので、電極触媒の開発期間を大幅に短縮することができる。また、新しい合金系触媒の開発の初期時に、種々の金属の組合わせなどをスクリーニングする際、これらの評価方

法を単独または組み合わせで用いることは、組合わせの評価に要する手間を大幅に低減することができ、好適である。

【0105】次に本発明の第3の実施例として、白金触媒について説明する。第3実施例の白金触媒は、第1実施例で説明した白金鉄合金触媒の製造工程の内、鉄担持工程を除く工程により製造される。このとき、担体となるカーボンブラックの比表面積としては、600ないし800のものをを用いた。製造工程S1、S2、S4により得られた白金触媒を用いて、MEAを形成し、単電池10ひいては燃料電池を製造したところ、そのIR補正電圧は、740ミリボルト以上となり、良好な特性を示した。従って、白金単独の触媒でも、カーボンとして比表面積が600m<sup>2</sup>/g以上1000m<sup>2</sup>/g未満のものをを用いると、燃料電池を構成した場合、良好な特性を示すことがわかった。なお、この電極触媒については、一酸化炭素の吸着量、酸素ガスの脱離完了温度、二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度等により、第2実施例と同様に評価することができた。

【0106】その他の実施例：上記第1実施例では、本発明を燃料電池の性能評価装置として説明したが、本発明は電極触媒の比表面積評価装置としても用いることができる。電極触媒の比表面積を得たい場合には、演算装置500は、電極触媒の一酸化炭素ガス吸着と電極触媒の比表面積との相関関係に基づいて、一酸化炭素ガス吸着量から電極触媒の比表面積を演算することができる。一般的に、電極触媒の比表面積が大きくなるに連れて電池性能は向上する傾向にあるので、電極触媒のおおよそのふり分けを実施する場合には、演算装置500によって比表面積を求めるようにしてもよい。

【0107】以上、いくつかの実施例に基づき本発明について説明してきたが、上記した発明の実施の形態は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明は、その趣旨並びに特許請求の範囲を逸脱することなく、変更、改良され得ると共に、本発明にはその等価物が含まれることはもちろんである。

【0108】例えば、上述した実施例では、貴金属の一つと卑金属の一つからなる合金系触媒について説明したが、貴金属から2以上の金属を、あるいは卑金属から2以上の金属を選択して、いわゆる三元系の合金として、電極触媒を製造することも可能である。更に、貴金属、卑金属共に2以上を選択し、更に多元系の合金により電極触媒を構成することも可能である。こうした三元系以上の電極触媒でも、上述した評価方法および製造方法が適用できることはもちろんである。また、上記の実施例では、電解質膜に固定される前の電極触媒を試料として用いたが、電解質膜に固定された状態の電極触媒(MEA)を試料として用いても良い。この場合には、電解質膜に対して電極触媒を所望の量だけ固定しなければなら

ないが、実際に電極触媒が用いられる様にて電極触媒の比表面積の評価並びに燃料電池性能の評価を実施することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例としての燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【図2】本発明の第1実施例の製造方法により得られる貴金属-卑金属合金系電極触媒の特性を示す説明図である。

10 【図3】第1実施例の製造方法により得られた電極触媒を用いた燃料電池における比表面積とIR補正電圧Viとの関係をしめすグラフである。

【図4】白金-鉄合金系触媒にエックス線を当て、そのエネルギーにより放出された電子のエネルギー強度をプロットしたグラフである。

【図5】白金鉄合金の担持密度とその電極触媒を用いた単電池におけるIR補正電圧との関係を示すグラフである。

【図6】第2実施例の製造工程を示す工程図である。

20 【図7】第2実施例としての製造方法における評価工程で用いた燃料電池の評価装置の構成を模式的に示す模式図である。

【図8】評価工程S20の詳しい処理手順を示す工程図である。

【図9】表4の関係をプロットしたグラフである。

【図10】表2示したデータおよび表外の実験データから作成したグラフである。

【図11】表3に示したデータおよび表外の実験データから作成したグラフである。

30 【図12】第2実施例で用いた脱離検出装置700の概略構成図である。

【図13】脱離温度を用いて電極触媒を評価する際の手順を示す工程図である。

【図14】脱離温度の検出に用いた温度上昇のプロファイルを示すグラフである。

【図15】複数のサンプルでの温度と酸素ガス脱離量との関係を示すグラフである。

【図16】酸素ガスの脱離完了温度と、その電極触媒を用いて形成した燃料電池におけるIR補正電圧Viとの関係を示す

40 【図17】複数のサンプルでの温度と二酸化炭素ガス脱離量との関係を示すグラフである。

【図18】二酸化炭素ガスの脱離ピーク温度と、その電極触媒を用いて形成した燃料電池におけるIR補正電圧Viとの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

100…試料収容装置

110…試料載置台

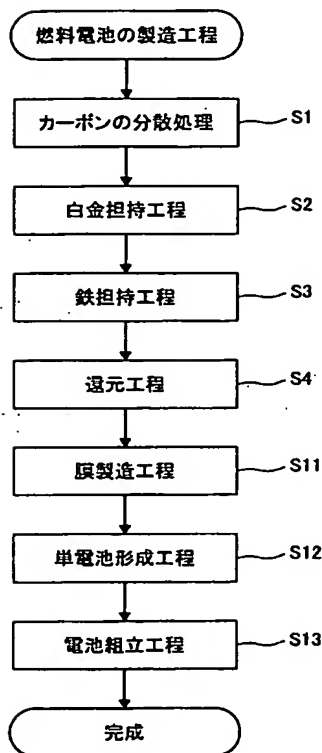
120…水素ガス導入口

50 130…一酸化炭素ガス導入口

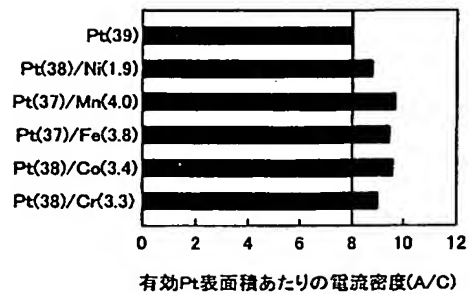
140…一酸化炭素ガス排出口  
 200…水素ガス供給装置  
 210…水素ガス供給配管  
 300…一酸化炭素ガス供給装置  
 310…一酸化炭素ガス供給配管  
 400…一酸化炭素ガス検出装置  
 410…一酸化炭素ガス排出配管  
 500…演算装置

600…制御装置  
 700…脱離検出装置  
 710…試料台  
 720…格納容器  
 730…温度制御装置  
 740…ガス検出装置  
 750…不活性ガス供給装置

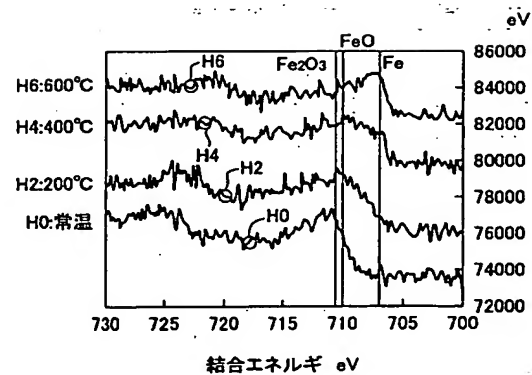
【図1】



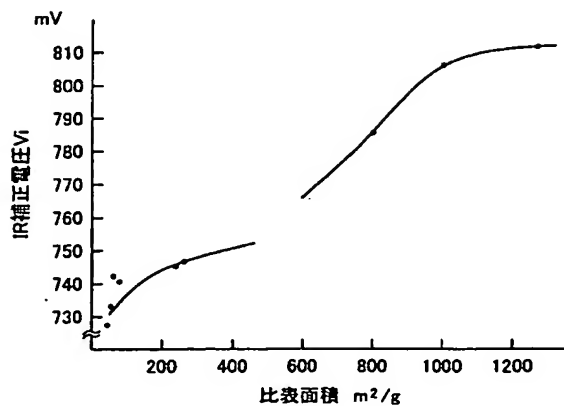
【図2】



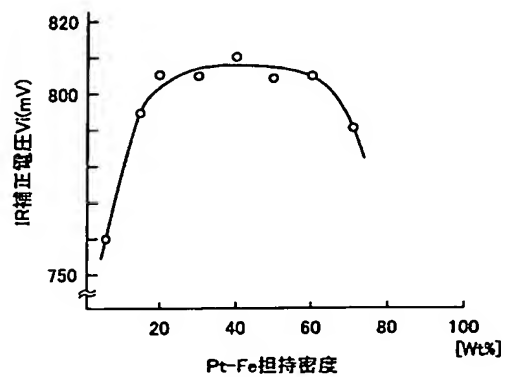
【図4】



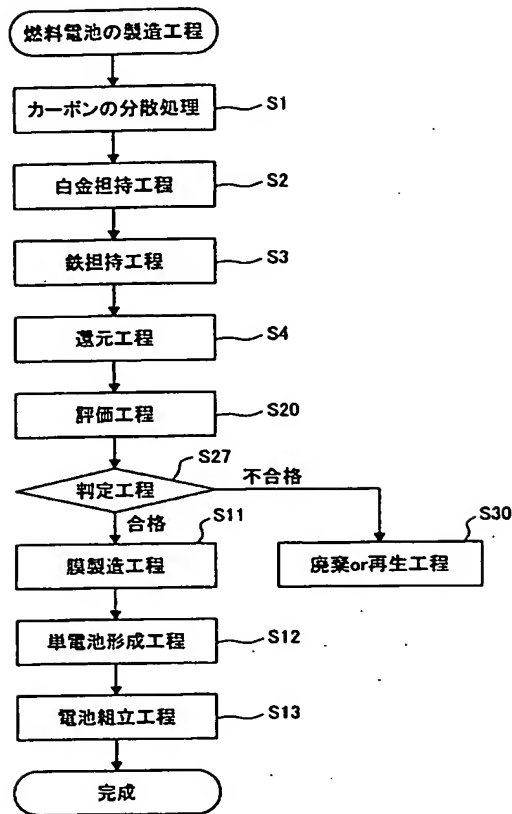
【図3】



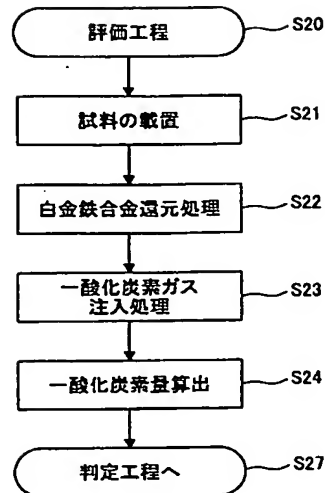
【図5】



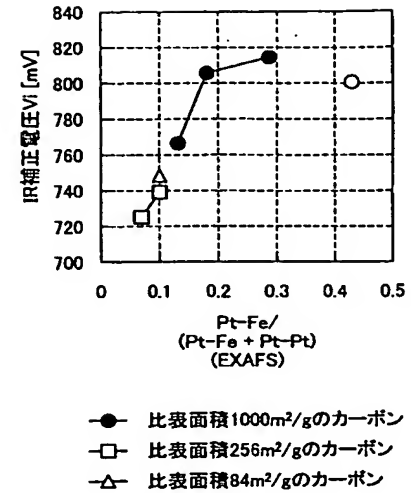
【図6】



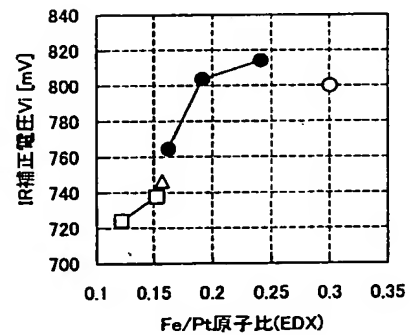
【図8】



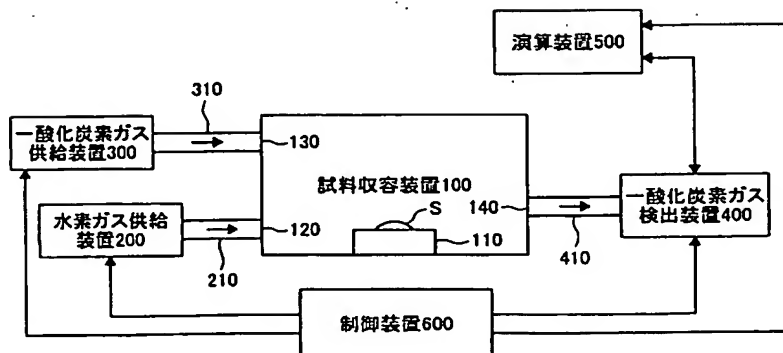
【図11】



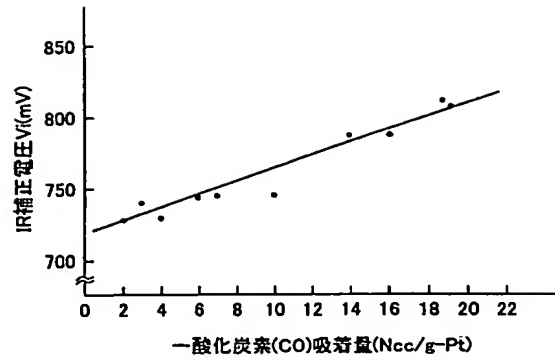
【図10】



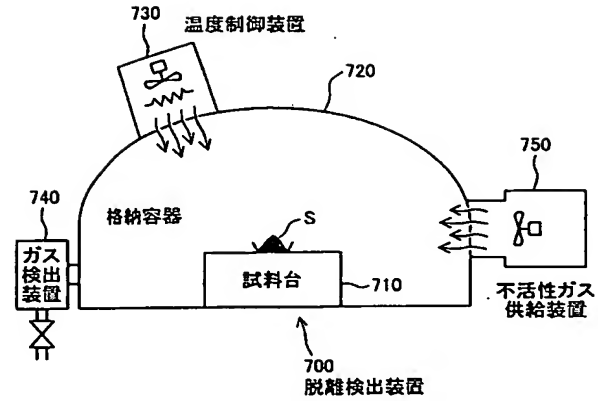
【図7】



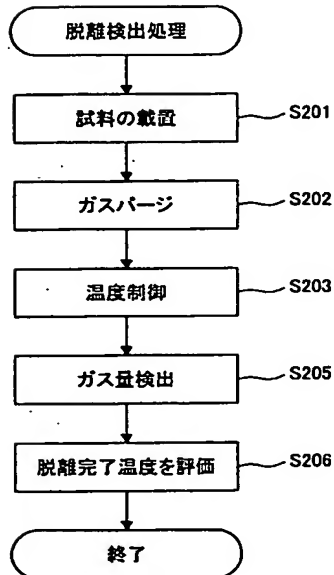
【図9】



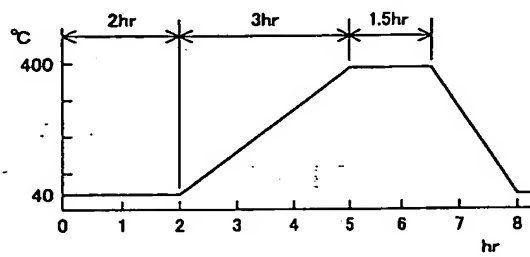
【図12】



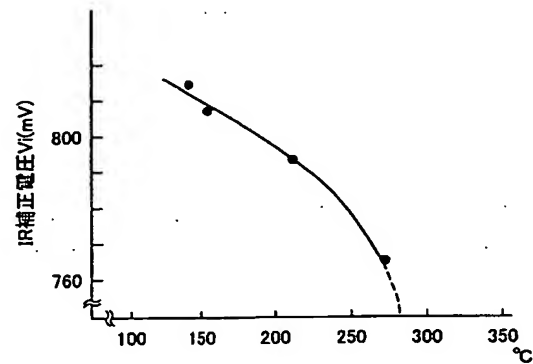
【図13】



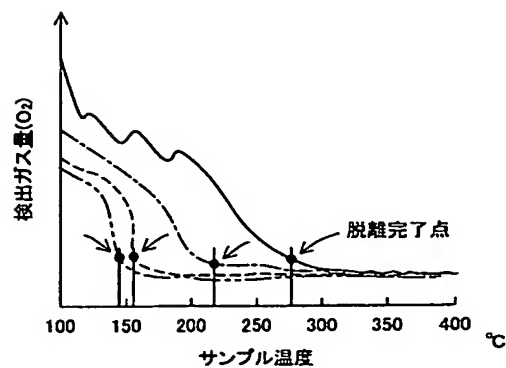
【図14】



【図16】

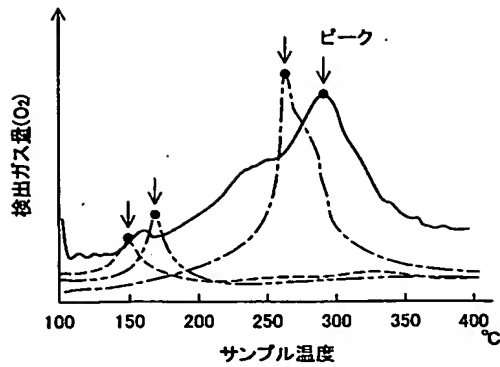


【図15】

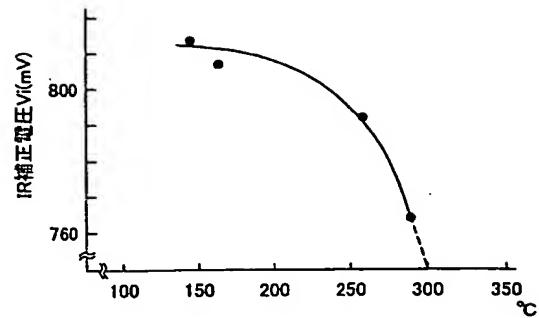




【図17】



【図18】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
// H 0 1 M 8/10

F I  
H 0 1 M 8/10

テーマコード(参考)

(72) 発明者 ▲廣▼嶋 一崇  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB17  
EE02 EE03 EE05 HH00 HH02  
HH05 HH08  
5H026 AA06 BB00 BB01 BB10 EE02  
EE05 EE08 HH00 HH02 HH05  
HH08  
5H027 AA06 KK52